

10/609,421

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011762558

WPI Acc No: 1998-179468/199816

XRAM Acc No: C98-057769

Porous anodised alumina film production - comprises forming recesses on smooth surface of aluminium plate, and subjecting to anodic oxidation

Patent Assignee: NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE CORP (NITE )

Inventor: MASUDA H; NAKAO M; TAMAMURA T

Number of Countries: 022 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9809005	A1	19980305	WO 97JP2965	A	19970826	199816 B
JP 10121292	A	19980512	JP 97229314	A	19970826	199829
EP 931859	A1	19990728	EP 97935888	A	19970826	199934
			WO 97JP2965	A	19970826	
CN 1222943	A	19990714	CN 97195783	A	19970826	199946
US 6139713	A	20001031	WO 97JP2965	A	19970826	200057
			US 98180240	A	19981102	
KR 2000023742	A	20000425	KR 99700206	A	19990112	200107
KR 309367	B	20010926	KR 99700206	A	19990112	200233

Priority Applications (No Type Date): JP 96223526 A 19960826

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9809005 A1 J 30 C25D-011/04

Designated States (National): CN KR SG US

Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC

NL PT SE

JP 10121292 A 9 C25D-011/16

EP 931859 A1 E C25D-011/04 Based on patent WO 9809005

Designated States (Regional): DE SE

CN 1222943 A C25D-011/04

US 6139713 A C25D-011/16 Based on patent WO 9809005

KR 2000023742 A C25D-011/04

KR 309367 B C25D-011/04 Previous Publ. patent KR 2000023742

Abstract (Basic): WO 9809005 A

Recesses having the same spacing and arrangement as those of pores in an alumina film formed at the time of anodic oxidation are formed on the smooth surfaces of an aluminium plate, and then the aluminium plate is subjected to anodic oxidation to improve the uniformity in roundness and pore diameter in a porous anodised alumina film and regularly arrange the pores at constant intervals. The recesses are formed by pressing a substrate, which is provided at the surfaces with projections, against the surface of the aluminium plate prior to anodic oxidation.

Dwg.0/8

Title Terms: POROUS; ANODISE; ALUMINA; FILM; PRODUCE; COMPRISE; FORMING; RECESS; SMOOTH; SURFACE; ALUMINIUM; PLATE; SUBJECT; ANODE; OXIDATION

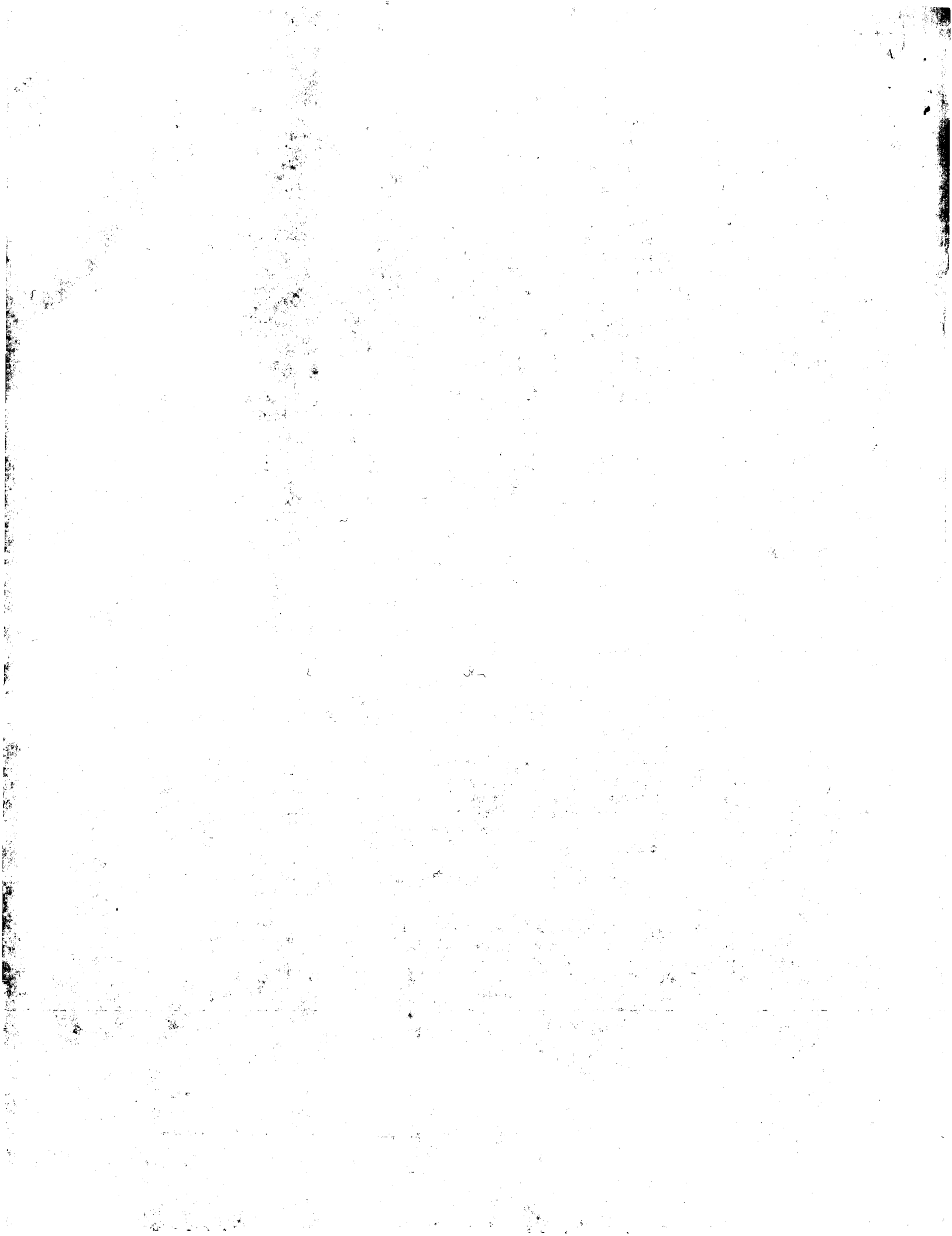
Derwent Class: M11

International Patent Class (Main): C25D-011/04; C25D-011/16

International Patent Class (Additional): C22C-011/16

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): M11-E01



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-121292

(43)公開日 平成10年(1998) 5月12日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 2 5 D 11/16  
11/04

識別記号

3 0 2

F I

C 2 5 D 11/16  
11/04

3 0 2

審査請求 未請求 請求項の致8 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願平9-229314

(22)出願日 平成9年(1997) 8月26日

(31)優先権主張番号 特願平8-223526

(32)優先日 平8(1996) 8月26日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000004226

日本電信電話株式会社  
東京都新宿区西新宿三丁目19番2号

(72)発明者 中尾 正史

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72)発明者 玉村 敏昭

東京都新宿区西新宿三丁目19番2号 日本  
電信電話株式会社内

(72)発明者 益田 秀樹

東京都八王子市別所2-13-2-510

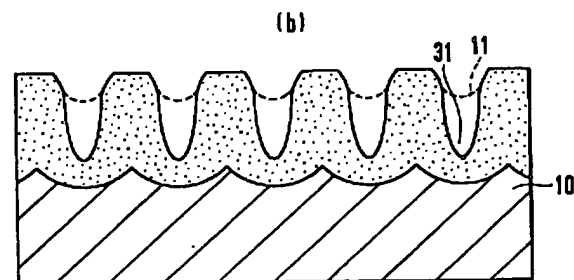
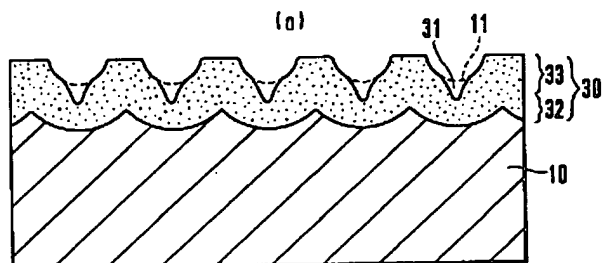
(74)代理人 弁理士 山川 政樹

(54)【発明の名称】 多孔性陽極酸化アルミナ膜の作製方法

(57)【要約】

【課題】 多孔性陽極酸化アルミナ膜において、細孔の真円度および細孔径の均一性を改善し、かつ細孔を一定の間隔で規則的に配列する。

【解決手段】 アルミニウム板の平滑性を有する表面に、あらかじめ陽極酸化時に形成されるアルミナ膜の細孔の間隔および配列と同一の間隔および配列の複数の窪みを形成した後、前記アルミニウム板を陽極酸化する。また、前記窪みは、複数の突起を表面に備えた基板を陽極酸化する前記アルミニウム板表面に押し付けて形成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】平滑性を有するアルミニウム板の表面に複数の窪みを所定の間隔および配列で形成する工程と、前記アルミニウム板を陽極酸化することにより、前記複数の窪みの間隔および配列と同一の間隔および配列で所定形状の細孔を有する多孔性陽極酸化アルミナ膜を形成する工程とからなることを特徴とする多孔性陽極酸化アルミナ膜の作製方法。

【請求項2】請求項1において、前記アルミニウム板の表面に窪みを形成する工程は、前記複数の窪みに対応した複数の突起を表面に備えた基板を前記アルミニウム板の表面に押しつけることにより前記所定の間隔および配列で前記複数の窪みを形成することを特徴とする多孔性陽極酸化アルミナ膜の作製方法。

【請求項3】請求項1または請求項2において、前記複数の窪みは、前記アルミニウム板上において各窪みに対して周辺の窪みが正六角形状に配列され、前記アルミニウム板を陽極酸化する工程は、前記窪みの間隔を2.5nm/Vで除することによって得られるアノード酸化電圧で陽極酸化することによって前記複数の窪みに対応した複数の細孔が六方充填配列を形成することを特徴とする多孔性陽極酸化アルミナ膜の作製方法。

【請求項4】請求項3において、前記アルミニウム板を陽極酸化する工程は、シュウ酸浴中においてアノード酸化電圧が3.5乃至4.5Vの電圧範囲で前記アルミニウム板を陽極酸化することによって前記複数の窪みに対応した複数の細孔が六方充填配列を形成することを特徴とする多孔性陽極酸化アルミナ膜の作製方法。

【請求項5】請求項3において、前記アルミニウム板を陽極酸化する工程は、硫酸浴中においてアノード酸化電圧が2.3乃至2.8Vの電圧範囲で前記アルミニウム板を陽極酸化することによって前記複数の窪みに対応した複数の細孔が六方充填配列を形成することを特徴とする多孔性陽極酸化アルミナ膜の作製方法。

【請求項6】請求項1乃至請求項5のいずれかにおいて、陽極酸化により前記複数の窪みの間隔および配列と同一の間隔および配列で所定形状の細孔を有する多孔性陽極酸化アルミナ膜を形成した後、前記多孔性陽極アルミナ膜から前記アルミニウム板を除去し、前記多孔性陽極アルミナ膜のバリア層を除去することによりスルーホールを有するアルミナ膜を得ることを特徴とする多孔性陽極酸化アルミナ膜の作製方法。

【請求項7】平滑な表面を有する基板にアルミニウム膜を設ける工程と、

前記アルミニウム膜の表面に複数の窪みを所定の間隔および配列で形成する工程と、

前記アルミニウム膜表面を陽極酸化することにより、前記複数の窪みの間隔および配列と同一の間隔および配列で所定形状の細孔を有する多孔性陽極酸化アルミナ膜を形成する工程とからなることを特徴とする多孔性陽極酸化アルミナ膜の作製方法。

【請求項8】請求項7において、前記アルミニウム膜の表面に窪みを形成する工程は、前記複数の窪みに対応した複数の突起を表面に備えた基板を前記アルミニウム膜の表面に押しつけることにより前記所定の間隔および配列で前記複数の窪みを形成することを特徴とする多孔性陽極酸化アルミナ膜の作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、所定形状の細孔が所定の間隔で配列した多孔性陽極酸化アルミナ膜の作製方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】均一な細孔径を有する多孔性材料として、従来より多孔性陽極酸化アルミナ膜が知られている。多孔性陽極酸化アルミナ膜は、アルミニウムを酸性電解液中で陽極酸化することによりアルミニウムの表面に形成される多孔性のアルミナ膜であり、膜面に垂直な細孔が自己規則的に形成され、細孔径の均一性が比較的良好であるという特徴を有していることから、フィルターをはじめとする機能材料の他、種々のナノデバイス作製の出発構造としての利用が期待されている。このような多孔性材料の工業的な有用性は、細孔構造（孔形状および配列）の規則性に著しく影響を受ける。この点において、従来技術により作製された多孔性陽極酸化アルミナ膜の規則性は充分とは言えない。すなわち、従来技術によって作製された多孔性陽極酸化アルミナ膜においては、各細孔が膜面に垂直な独立した孔となっておらず、隣接する細孔の間隔も一定ではなく、また孔の形状も真円とはならず、この結果、孔径の分布にも広がりをもっていた。垂直でまっすぐな独立した細孔が得られない理由は、次のような陽極酸化アルミナ膜における多孔質構造の形成機構によるものと考えられる。すなわち、陽極酸化開始時には孔はランダムに発生し、これらのうちの一部分が優先的に成長することにより多孔質構造が形成される。このため、陽極酸化の開始初期においては細孔構造は規則的とはならず、細孔は屈曲した構造となる。

【0003】従来、この問題を改善する方法として、二段階に分けて陽極酸化を行う方法が提案されている（Jpn. Journal of Applied Physics, Vol.35, Part 2, No. 1B, pp.L126-L129, 15 January 1996）。すなわち、一定時間陽極酸化を行って形成した酸化皮膜をいったん選択

的に溶解除去した後、再度、同一の条件で陽極酸化を行うことにより膜面に垂直でまっすぐな独立した細孔を有する酸化皮膜を得る方法である。これは、一段階目の陽極酸化により形成された陽極酸化皮膜を除去することによりアルミニウム表面に窪みが形成され、この窪みが二段階目の陽極酸化の開始点となることを利用したものである。しかし、この方法により各細孔の垂直性、直進性および独立性は改善されるものの、細孔の配列に一定の乱れが生じることから、細孔の間隔は一定とはならず、細孔の真円度も充分ではないという問題があった。

#### 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述した従来技術により作製された多孔性陽極酸化皮膜における細孔の配列の規則性の低さ、細孔の真円度、および細孔径の分布が良好ではないという問題点を解消し、各細孔の間隔が一定で規則正しく配列し、細孔の真円度・細孔径の均一性を改善した多孔性陽極酸化アルミナ膜の作製方法を提供することにある。

#### 【0005】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために、本発明にかかる多孔性の陽極酸化アルミナ膜の作製方法は、請求項1に記載したように、陽極酸化を行うアルミニウム板の平滑性を有する表面に、あらかじめ陽極酸化時に形成されるアルミナ膜の細孔の間隔および配列と同一の間隔および配列の複数の窪み（凹部）を形成した後、前記アルミニウム板を陽極酸化することにより、所定形状の細孔が前記複数の窪みの間隔および配列と同一の間隔および配列で規則的に配列した多孔性の陽極酸化アルミナ膜を作製するものである。本発明においては、陽極酸化を行うアルミニウム板表面にあらかじめ陽極酸化時に形成される細孔の間隔と同一の間隔で窪みを人工的に形成しておくことにより、上記窪みが陽極酸化の開始点となって上記窪みに対応する位置に細孔が発生し、上記窪みの配列に従って屈曲のない細孔が等間隔に配列した多孔性陽極酸化アルミナ膜が形成される。したがって、直進性、垂直性および独立性のより高い細孔を規則性の高い配列で形成するためには、アルミニウム板の陽極酸化を行う表面は平滑性が高いことが望ましい。その結果、各細孔の垂直性、直進性および独立性が高いだけでなく、所定の間隔で規則的に、例えば周辺の細孔が正六角形状に配列し、膜厚方向に対し高いアスペクト比の細孔を有する多孔性陽極酸化アルミナ膜を得ることができる。なお、本発明におけるアルミニウム板は、陽極酸化を行う平滑面をもつアルミニウムのすべてを含むものとし、これにはアルミニウム単体の他、請求項7または請求項8に示すように、例えばシリコン等の他の材質からなる基板上に形成されたアルミニウム膜も含むものとする。

【0006】本発明において、アルミニウム板の表面に複数の窪みを所定の間隔および配列で形成するには、例

えばフォトリソグラフィあるいは電子ビームリソグラフィ法によりアルミニウム板表面にレジストパターンを形成した後これをエッチングしてもよい。しかしながら、特に細孔間隔が $0.1\mu\text{m}$ 前後の非常に微細な多孔性陽極アルミナ膜を作製する場合、上記アルミニウム板表面に微細な窪みを人工的に規則正しく形成するために電子ビームリソグラフィやX線リソグラフィなどを用いた高解像度の微細加工技術を用いる必要があり、このような微細加工技術を多孔性陽極酸化アルミナを製造するたびに毎回適用することは経済的でない。そこで本発明は、請求項2に記載されたように、窪みに対応した複数の突起を表面に備えた基板を陽極酸化するアルミニウム板表面に押し付けることにより、上記アルミニウム板表面に陽極酸化時に形成されるアルミナ膜の細孔の間隔および配列と同一の間隔および配列の窪みを形成した後、上記アルミニウム板を陽極酸化することにより、細孔が所定の間隔で規則的に配列した多孔性陽極酸化アルミナ膜を作製するものである。

【0007】本発明において上述のような突起を備えた基板をアルミニウム板に圧着する方法は、突起を有する基板をアルミニウム板上に密着させ、油圧プレスなどを用いて圧力を印加することにより実施できる。基板に設ける突起の配列（パターン）は、陽極酸化によって形成する多孔性陽極酸化アルミナ膜の細孔の配列に対応させるものとし、正六角形状の周期的な配列は言うに及ばず、周期的配列の一部を欠いたような任意のパターンとすることもできる。また、突起を形成する基板は鏡面の表面を有するとともに、押し付ける圧力により破壊されたり突起の配置が変形することのない強度と硬度を有するものが望ましい。このためには、アルミニウムやタンタルのような金属基板も含め、微細加工が容易で汎用的なシリコン基板等を用いることができるが、強度の高いダイヤモンドやシリコンカーバイドで構成されている基板は、繰り返し使用回数を多くすることができるので、より望ましい。これによって、突起を有する基板を1個作製しておけば、これを繰り返し使用することにより、効率的に多数のアルミニウム板に規則的な窪み配列を形成することができ、ひいては経済的に多孔性陽極酸化アルミナ膜を作製することができる。

【0008】また、陽極酸化によって自己規則的に形成された多孔性陽極酸化アルミナ膜の細孔は、最終的には六方充填配列を形成する傾向がある。このときの細孔間隔は、陽極酸化電圧により決まり、この間隔と同一の間隔で窪みを形成すると規則性が良好となる。陽極酸化により形成される細孔の間隔は、陽極酸化時の電圧に比例し、その比例定数は約 $2.5\text{nm/V}$ であることが知られている。そこで請求項3に記載された多孔性陽極酸化アルミナ膜の作製方法の発明は、陽極酸化を行うアルミニウム板表面に複数の窪みを各窪みに対して周辺の窪みが正六角形状に配列されるように形成し、これらの窪

みの間隔を2.5nm/Vで除することによって得られるアノード酸化電圧で陽極酸化を行うことを特徴とする。ここで陽極酸化に用いる電解液は、アルミニウムの酸化物に溶媒作用のあるものであればよく、例えばシュウ酸の他、硫酸、シュウ酸と硫酸の混合浴、リン酸などの酸性電解液を用いることができる。さらに本発明のうち、請求項4および請求項5に記載された発明は、それぞれ、陽極酸化にシュウ酸浴を用いた場合は35～45Vの電圧範囲のアノード酸化電圧で、硫酸浴を用いた場合は23～28Vの電圧範囲のアノード酸化電圧で陽極酸化を行うことを特徴とする。これによって細孔の真円度が良好で、細孔径の均一性が向上した良好な六方充填配列の多孔性陽極酸化アルミナ膜を得ることができる。したがって、各種のフィルターをはじめとする多孔性材料の機能を向上することができ、その有用性を高める効果がある。なお、これらの混合浴を用いる場合には、上記の中間の電圧で良好な結果が得られる。

【0009】また、請求項6に記載された多孔性陽極アルミナ膜の作製方法は、陽極酸化により上記複数の窪みの間隔および配列と同一の間隔および配列で所定形状の細孔を有する多孔性陽極酸化アルミナ膜を形成した後、上記多孔性陽極アルミナ膜から上記アルミニウム板を除去し、さらには上記多孔性陽極アルミナ膜のバリア層（無孔層）を除去することによって特徴とするものである。これによってスルーホールを有するアルミナ膜を得ることができ、各種のフィルターをはじめとする多孔性材料とすることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して本発明にかかる多孔性陽極酸化アルミナ膜の作製方法の実施の形態について説明する。図1は、本発明の第1の実施の形態において用いるアルミニウム板の平面図である。アルミニウム板10の表面には、あらかじめ微小な複数の窪み11が形成されている。これらの窪み11は、陽極酸化によって形成される細孔の間隔および配列と一致している。本実施例においては、陽極酸化によって形成される細孔の規則性が最も向上するように、各窪みに対して周辺の窪みが正六角形状に配列するようにする。なお、アルミニウム板としては、高純度のアルミニウム板を用い、99.99%以上の純度を有することが望ましい。

【0011】このアルミニウム板10の表面は、窪み11を形成する前に、平滑性を持たせるためにあらかじめ適当な方法で研磨を行って鏡面に仕上げてある。具体的には、適当な電解液中でアルミニウム板10を陽極として研磨を行う電解研磨法を用いることができる。このような電解研磨法の一例としては、過塩素酸およびエタノールを1対4で混合した浴を電解液として用い、アルミニウム板10を陽極とし、約4分間電解研磨を行うと鏡面を有するアルミニウム板10を得ることができる。

【0012】本実施の形態においては、上記アルミニウ

ム板10上に図1に示すような等間隔に配列された複数の窪み11をエッチングによって形成した。その工程を図2に示す断面図を参照して説明すると次のようになる。まず、上述のように鏡面に仕上げたアルミニウム板10の表面にフォトリソグラフィまたは電子ビームリソグラフィ法を用いて、陽極酸化により形成する細孔と対応したレジストパタン20を形成する（図2(a)）。次にBr<sub>2</sub>のメタノール飽和液を用いてエッチングを行い、前記アルミニウム板10の表面にレジストパタン20に対応した窪み11を形成する（図2(b)）。なお、エッチングには、上述のようなウェットエッチングの他、Arプラズマを用いたドライエッチングを用いても良い。そして、レジストパタン20を除去すれば、陽極酸化によって形成される細孔と対応した窪み11が表面に形成された前記アルミニウム板10を得る（図2(c)）。

【0013】このようにしてアルミニウム板10の表面に窪み11を形成した後、これを酸性電解液中において陽極酸化し、多孔性陽極酸化アルミナ膜を形成する。そのプロセスは次のようなものである。図1および図2

(c)に示すごとく微細な窪み11を形成したアルミニウム板10をシュウ酸等の酸性電解液中で陽極酸化すると、図3(a)に示すように、アルミニウム板10の表面に陽極酸化アルミナ膜30が形成される。このアルミナ膜30は、アルミニウムの素地に接した部分に形成される無孔質で誘電性のある薄いバリア層32と、これに接してそれぞれ中央に細孔31を有する多孔層33とからなっている。このとき、細孔31は、あらかじめ形成された窪み11の部分から形成される。さらに陽極酸化を続けると、図3(b)に示すように、陽極酸化アルミナ膜30の多孔層33は厚くなり、それにつれて陽極酸化アルミナ膜の細孔31も深くなる。その結果、アルミニウム板10表面に設けた窪み11に対応する位置に独立した垂直性および直進性の良い細孔が形成される。なお、本発明において使用できる電解液は、アルミニウムの酸化物に溶媒作用のある電解液であればよく、具体的にはシュウ酸の他、硫酸、シュウ酸と硫酸の混合浴、リン酸などの酸性電解液が挙げられる。

【0014】この多孔性陽極酸化アルミナ膜の細孔の間隔は、陽極酸化時の電圧、すなわち陽極酸化電圧（アノード酸化電圧）に比例し、その比例定数は約2.5nm/Vであることが知られている。したがって、本発明の多孔性陽極酸化アルミナ膜は、あらかじめ、陽極酸化時に形成される細孔の間隔および配列と同一の間隔および配列で、この間隔と同一の間隔で窪み11を形成すると規則性が良好となる。また、細孔間隔の配列の規則性を向上できる陽極酸化の条件は、シュウ酸浴においては35～45V、硫酸浴においては23～28Vの電圧範囲、また、これらの混合浴を用いる場合には、上記の中間の電圧で良好な結果が得られる。したがって、良好な

六方充填配列を形成するためには、上記電圧に対応する細孔間隔で窪みを形成することが望ましい。このような条件下では細孔間隔が $0.1\mu\text{m}$ 前後の多孔性陽極酸化アルミナ膜が得られる。上述のようにして形成された細孔が等間隔に配列した多孔性陽極酸化アルミナ膜30の平面図を図4に示す。この多孔性陽極酸化アルミナ膜30において細孔31は、あらかじめアルミニウム板10上に等間隔で正六角形状に配列された窪みに対応して、良好な六方充填配列を形成している。

【0015】次に本発明の第2実施の形態について図5を参照して説明する。本実施例は、アルミニウム板の表面に複数の窪みを形成する際に、フォトリソグラフィの代わりにポリスチレン球を用いてマスクを形成し、エッチングを行う方法である。まず、上述の第1実施例と同様に陽極酸化を行う表面を鏡面処理したアルミニウム板50の表面にポリスチレン球52を二次元的に充填し、最密状態の膜を形成する(図5(a))。この最密状態のポリスチレン球52をマスクとして、例えば $\text{SiO}_2$ を適当な圧力の下で過剰に蒸着すると、 $\text{SiO}_2$ がまわりこむことによってアルミニウム板50の表面にポリスチレン球52に対応した開口を有する $\text{SiO}_2$ のマスクが形成される(図5(b))。このようにして形成された $\text{SiO}_2$ 膜をマスクとしてアルミニウム板50をエッチングすると、図5(c)に示すように周期的な窪み51を有する表面構造が得られる。なお、図5(c)は、図5(b)のA-Aにおける断面図である。

【0016】上述のようにして窪みを形成した後、このアルミニウム板50を第1の実施の形態で説明した方法で陽極酸化する。これによって図2に示した第1の実施例と同様の結果が得られる。本実施例においては、ポリスチレン球52の直径を $50\text{nm}$ ～数 $\mu\text{m}$ まで変えられる。これに応じて窪み51の周期を可変とし、細孔の間隔を変えることもできる。なお、本実施例ではマスクを形成する際にシリコンの酸化膜( $\text{SiO}_2$ )を蒸着したが、窒化膜を蒸着するようにしても良い。また、窪み51を形成する際には、ドライエッチングまたはウェットエッチングを用いることができる。

【0017】ところで上述した第1の実施の形態で得られる多孔性陽極酸化アルミナ膜の細孔間隔は $0.1\mu\text{m}$ 前後と非常に微細であり、アルミニウム板表面にこのような微細な窪みを人工的に規則正しく形成するには、高解像度の微細加工技術が必要となる。電子ビームリソグラフィやX線リソグラフィを用いることによってアルミニウム板10(図1)に極微細な窪み11を形成することができるが、多孔性陽極酸化アルミナを製造する際に毎回、上記のような高度な加工技術を適用することは経済的でなく、本発明の多孔性陽極酸化アルミナ膜の利用範囲が制限されることになりかねない。これに対し、本発明の第3実施例にかかる多孔性陽極酸化アルミナ膜の作製方法は、アルミニウム板表面に複数の窪みを形成す

る際に、複数の突起を表面に備えた基板をアルミニウム板の表面に押しつけることにより行うこと、すなわちモールドによってマザーパタンをアルミニウム板に転写することに特徴がある。以下、図6を参照して本実施の形態について説明する。

【0018】図6は、規則的に突起(凸部)61を設けた基板60を用いてアルミニウム板10表面に窪み11を形成する手順を説明する図である。まず、図6(a)に示すように、表面に突起61を有する基板を用意する。これら突起61は、アルミニウム板10に形成される窪みに対応して規則的に配列されている。この基板60と突起61の材質は、押し付ける圧力により破壊されたり突起の配置が変形することのない強度と硬度を有するものが望ましい。このためには、微細加工が容易で汎用的なシリコン基板を用いることができるが、繰り返し使用回数を多くすることを考えると、強度の高いダイヤモンドやシリコンカーバイドで構成されている基板がより望ましい。また、突起61を形成する基板60は鏡面の表面を有することが必要である。突起61は、高解像度リソグラフィを用いて、上記窪みに対応するように前記基板60上に形成される。なお、突起61の形状は半球形に限定されるものではなく、円錐形や、三角錐、四角錐等の多角錐であっても良いことは言うまでもない。

【0019】上述のように規則的に配列した突起61を設けた基板60をアルミニウム板10の表面に押し付けることにより、アルミニウム板10の表面に微細な窪み(凹部)61を形成する(図6(b))。以下、この工程をプレスパターニングによるテクスチャリングという。プレスパターニングによるテクスチャリングにおいて、この突起61を有する基板60をアルミニウム板10に押し付ける方法は、突起61を有する基板60をアルミニウム板10上に密着させ、油圧プレスなどを用いて圧力を印加することにより実施できる。この時、窪みの形成をより容易にするために、あらかじめアルミニウム板を $200\sim 500^\circ\text{C}$ で、2時間程度加熱した後、焼鈍処理を施すことも有効である。上述のようにしてアルミニウム板10の表面にマザーパタンを転写することによって、アルミニウム板10表面には、所定の間隔で規則的に複数の窪みが形成される(図6(c))。このようにして複数の窪み11を形成したアルミニウム板10を第1の実施の形態で説明した要領で陽極酸化すると、この窪み11から細孔が形成され、所定の間隔で配列された細孔からなる多孔性陽極酸化アルミナ膜を作製することができる。

【0020】本実施の形態にかかる多孔性陽極酸化アルミニウム膜の作製方法においては、突起を有する基板1個を作製し、これを繰り返し使用することで、多数のアルミニウム板に広い面積にわたって規則的な窪み配列を形成することができる。したがって、効率的かつ安価に、所定の窪みを有するアルミニウム板を量産すること

ができる。

【0021】次に本発明の第4の実施の形態について図7を参照して説明する。本実施の形態は、上記第3の実施の形態によってアルミニウム板上に形成された多孔性陽極酸化アルミナ膜の細孔を貫通化させ、スルーホールメンブレンとするものである。本実施の形態では、まず本発明の第3の実施の形態として説明した様に、鏡面処理をしたアルミニウム板10に、所定の間隔で配列された複数の突起を表面に備えた基板（図7には図示せず）を用いてプレスパターニングによるテクスチャリングを施し、アルミニウム板10の表面に複数の窪み11を形成し、これを陽極酸化することによって図7(a)に示すような細孔71を有する多孔性陽極酸化アルミナ膜70を作製する。

【0022】このようにして作製されたアルミナ膜70は、アルミニウムの素地に接した部分に無孔質で誘電性のある薄いバリア層72と、これに接してそれぞれ中央に細孔を有する六角柱状の多孔層73とからなっている。スルーホールを有する多孔性陽極酸化アルミナ膜を得るためには、アルミニウム板10とバリア層72（無孔層）を除去しなければならない。まずアルミニウム板10を除去するためには、アルミニウムを熔解除去しても良いが、本実施の形態においては、アルミニウムを選択的にエッチングすることにより除去する（図7

(b)）。エッチング液には昇汞（ $\text{HgCl}_2$ ）の飽和液や $\text{Br}_2$ のメタノール飽和液を用いることができる。次にリン酸等を用いてバリア層72を除去することにより、スルーホールメンブレンとした（図7(c)）。

【0023】このようにして得られたスルーホールメンブレンは、プレスパターニングによるテクスチャリングを施した後に陽極酸化を行ったことで、直行性が良好でナノオーダーで径のそろった細孔が一定の間隔で規則的に配列したものである。したがって、このスルーホールメンブレンは、フィルターとして使用することができる。他、このメンブレンを出発構造として金属や半導体の規則構造の作製にも用いることができる。なお、前記アルミニウム板の周辺部分を枠状にエッチングすることにより、前記メンブレンの支持部とすることもできる。

【0024】一方、本発明にかかる多孔性陽極酸化アルミナ膜の作製方法は、アルミニウム板のみならず、アルミニウム以外の下地材料基板上に形成されたアルミニウム薄膜に対しても適用することができる。これをシリコン基板上に形成したアルミニウム膜を例に本発明の第5の実施の形態として図8を参照して説明する。

【0025】まず、シリコン基板81上に真空蒸着またはスパッタリングによってアルミニウム膜80を形成する（図8(a)）。この他にも、アルミニウム膜80を形成するには、溶液からの析出を利用した電着を利用することもできる。なお、アルミニウム膜80の下地材料であるシリコン基板81の表面はnmの平滑性を有する

ことが必要である。

【0026】次にプレスパターニングによるテクスチャリングにより、アルミニウム膜80表面に複数の窪み82を所定の間隔で配列する（図8(b)）。そしてこれを陽極酸化することにより、アルミニウム膜80表面の窪みに対応した位置に細孔84が成長した多孔性陽極酸化アルミナ膜83が得られる（図8(c)）。さらに、上記多孔性陽極酸化アルミナ膜83をリン酸等を用いてバリア層をエッチングすることにより、下地材料であるシリコン基板81までスルーホール化することができる（図8(d)）。下地材料への浸食を避けたい場合は、選択的なエッチング法を用いる。

【0027】

【実施例】次に、実施例を挙げ、本発明をさらに具体的に説明する。

<実施例1>シリコン基板上に、ポジ型電子ビームレジスト（ZEP-520：日本ゼオン（株）の商品名）を $0.1\mu\text{m}$ の厚さにスピコートし、電子ビーム露光装置で各突起に対して周辺の突起が正六角形状に $0.1\mu\text{m}$ の周期で配列したドットパターンを露光した後、これを現像して前記レジストに約 $25\text{nm}$ 径の細孔を開けた。この上に、電子ビーム蒸着装置を用いて $50\text{nm}$ の厚さのクロムを蒸着し、溶剤であるジグライム中に浸漬して超音波を印可し、レジスト上のクロムをレジストと共に除去することにより、約 $25\text{nm}$ 径で、 $50\text{nm}$ の高さのクロムの突起を形成した。そして、このクロムをマスクとして、 $\text{CF}_4$ ガスをを用いた反応性ドライエッチング法によりシリコン基板を $60\text{nm}$ の深さにエッチングした。この後、酸素プラズマでクロムを除去して、約 $25\text{nm}$ 径、高さ $60\text{nm}$ の突起を、 $0.1\mu\text{m}$ 周期で、規則的に配列した基板を作製した。一方、純度 $99.99\%$ のアルミニウム板を、過塩素酸およびエタノールが1対4の混合浴中で、約4分間電解研磨することにより鏡面を有するアルミニウム板を得た。そして、上述の突起を形成したシリコン基板を前記アルミニウム上に置き、油圧プレス機を用いて $3\text{トン}/\text{cm}^2$ の圧力を加えることにより、アルミニウム板表面に窪みを形成した。この後、窪みを形成した前記アルミニウム板を、 $0.3\text{M}$ （モル）濃度のシュウ酸中で、 $17^\circ\text{C}$ 、 $40\text{V}$ で定電圧陽極酸化を行った。その結果、細孔間隔が $100\text{nm}$ で、各細孔に対し正六角形状に周囲の細孔が等間隔に配列した多孔性陽極酸化アルミナ膜を得た。各細孔が理想的な規則配列をしていることから、各細孔の形状は真円となり、また細孔の均一性も向上した。

【0028】<実施例2>シリコンカーバイド基板上に、上記実施例1と同様のプロセスで、約 $20\text{nm}$ 径、高さ $60\text{nm}$ の突起を、 $63\text{nm}$ 周期で規則的に配列した突起を作製した。次に、実施例1と同様にして研磨した純度 $99.99\%$ のアルミニウム板上に、突起を形成したシリコンカーバイド基板を密着させ、油圧プレス機



を用い、3.5トン/cm<sup>2</sup>の圧力を加えることにより、前記アルミニウム板表面に窪みを形成した。この後、0.5M濃度の硫酸中、10℃、25Vで定電圧陽極酸化を行うことにより、細孔の間隔が63nmで、各細孔に対し、正六角形状に周囲の細孔が等間隔に配列した多孔性陽極酸化アルミナ膜を得た。各細孔が理想的な規則配列をしていることから、各細孔形状は真円となり、また細孔の均一性も向上した。

【0029】<実施例3>ダイヤモンド薄膜を厚さ0.5μm堆積したシリコンカーバイド基板上に、電子ビームネガ型レジスト(SNR-M5:東ソ(株)の商品名)を0.1μmスピンコートし、電子ビーム露光で、約25nm径、高さ70nmの突起を、75nm周期で規則的に配列した突起を形成した。実施例1と同様の操作で研磨した純度99.99%のアルミニウム板上に、突起を形成したシリコンカーバイド基板を密着させ、油圧プレス機を用い、4トン/cm<sup>2</sup>の圧力を加えることによりアルミニウム板表面に窪みを形成した。この後、0.3M濃度のシュウ酸と0.3M濃度の硫酸を3:2の割合で混合した混合浴中で、5℃、30Vで定電圧陽極酸化を行った。その結果、細孔の間隔が75nmで、各細孔に対し正六角形状に周囲の細孔が等間隔に配列した多孔性陽極酸化アルミナ膜を得た。各細孔は理想的な規則配列をしていることから、各細孔の形状は真円となり、また細孔の均一性も向上した。

【0030】

【発明の効果】本発明によれば、請求の範囲に記載したようにすることにより、次のような効果が得られる。

(1)アルミニウム板の表面にあらかじめ陽極酸化時に形成されるアルミナ膜の細孔の間隔および配列と同一の間隔および配列で複数の窪み(凹部)を人工的に形成してから陽極酸化を行うことにより、細孔の間隔が一定で規則正しく配列し、かつ各細孔の真円度および細孔径の均一性を改善した多孔性陽極酸化アルミナ膜を作製することができる。

(2)また、アルミニウム板表面に形成する窪みのパターンを変えることにより、多孔性陽極酸化アルミナ膜の細孔の配置を制御することも可能である。これによって各種のフィルターをはじめとする多孔性材料としての機能を向上させることができ、その有用性を高める効果がある。

【0031】(3)また、請求項2および請求項8に記載された発明によれば、複数の突起を表面に備えた基板を陽極酸化するアルミニウム板表面に押し付けることにより、上記アルミニウム板表面に陽極酸化時に形成されるアルミナ膜の細孔の間隔および配列と同一の間隔および配列の窪みを形成するので、一枚の基板(マザーパタ

ン)を用いて多数のアルミニウム板に微細な窪み配列を効率的に形成することができ、ひいては経済的に多孔性陽極酸化アルミナ膜を作製することができる。

【0032】(4)また、請求項3乃至請求項5に記載された発明によれば、陽極酸化時のアノード酸化電圧および酸性電解浴の温度を適切に設定することにより、細孔径および細孔の配列の点において品質のより高い多孔性陽極酸化アルミナ膜を得ることができる。

【0033】さらに、請求項6および請求項7に記載された発明によれば、細孔の真円度が良好で、細孔径の均一性が良好なスルーホールを有するアルミナ膜を得ることができ、各種のフィルターをはじめとする多孔性材料としての機能を向上させることができ、その有用性を高める効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施の形態で用いた正六角形状に配列した窪みを有するアルミニウム板の平面図である。

【図2】本発明の第1の実施の形態においてアルミニウム板表面に窪みを形成する手順を説明する図である。

【図3】本発明の第1の実施の形態において陽極酸化によって多孔性陽極酸化アルミナ膜が形成される様子を説明する図である。

【図4】本発明の第1の実施の形態において形成された陽極酸化アルミナ膜の平面図である。

【図5】本発明の第2の実施の形態においてアルミニウム板表面に窪みを形成する手順を説明する図である。

【図6】本発明の第3の実施の形態においてプレスバターニングによるテクスチャリングによってアルミニウム板表面に窪みを形成する手順を説明する断面図である。

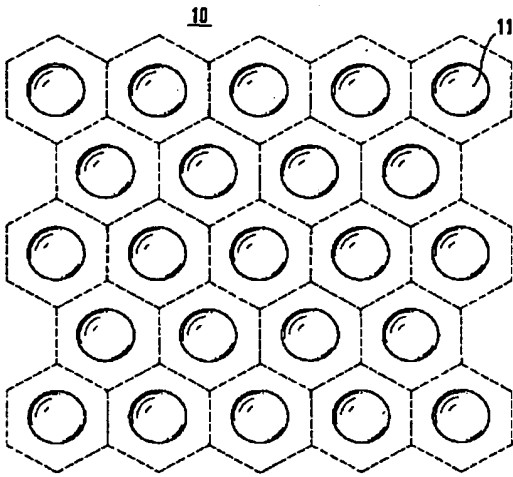
【図7】本発明の第4の実施の形態において多孔性陽極酸化アルミナ膜をスルーホールメンブレンとする手順を説明する断面図である。

【図8】本発明の第5の実施の形態においてアルミニウム膜に多孔性陽極酸化アルミナ膜を形成する手順を説明する断面図である。

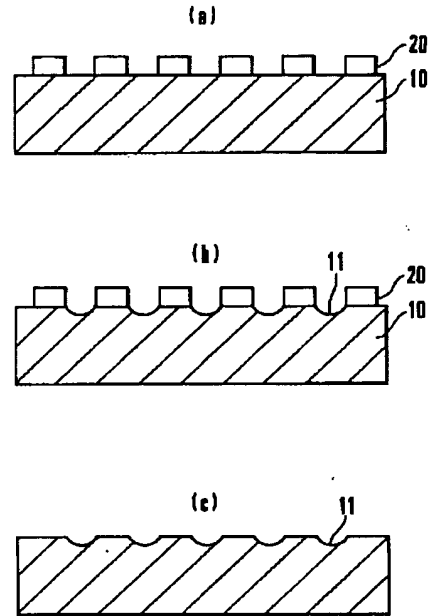
【符号の説明】

10、50…アルミニウム板、11、51、91…窪み(凹部)、20…レジストパターン、30、70…陽極酸化アルミナ膜、31、71…細孔、32、72…バリア層(無孔層)、33、73…多孔層、52…ポリスチレン球、60…突起を設けた基板、61…突起(凸部)、80…アルミニウム膜、81…シリコン基板、82…窪み(凹部)、83…陽極酸化アルミナ膜、84…細孔、92…光導波路部。

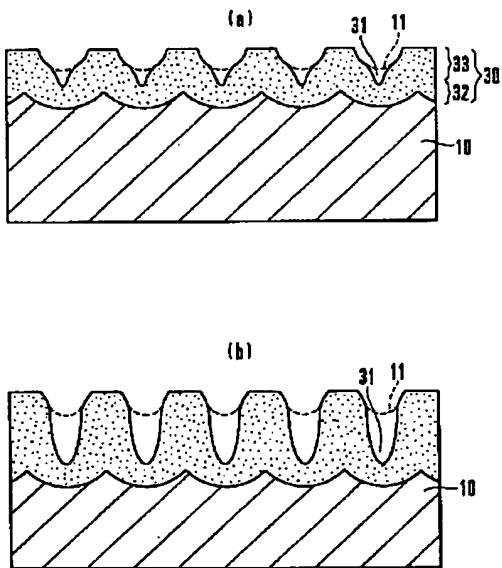
【図1】



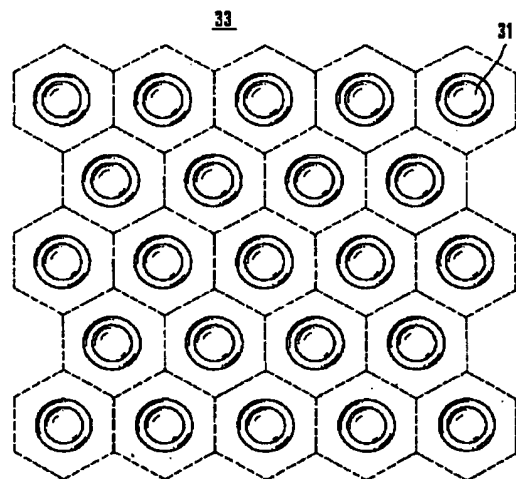
【図2】



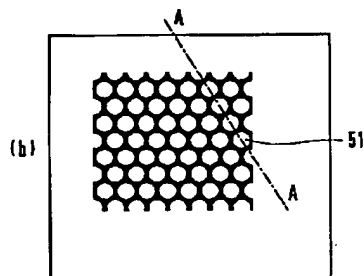
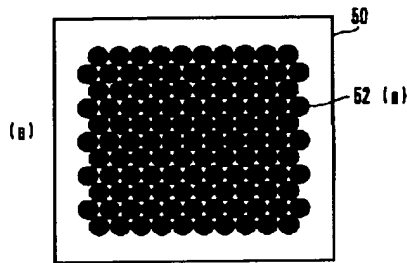
【図3】



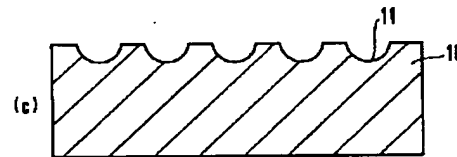
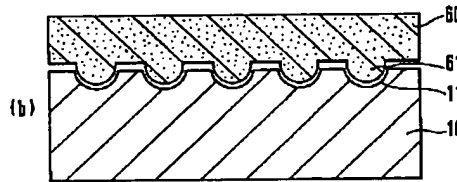
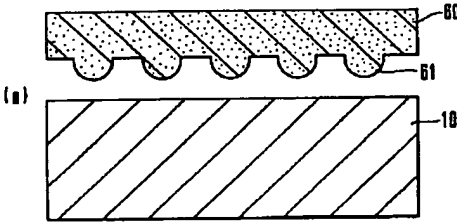
【図4】



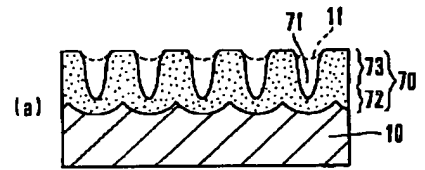
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

